

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

IIJIMA

Application No.: 09/747,956

Filed: December 27, 2000

For: FUNCTIONAL FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME



Group Art Unit:

Examiner:

Attorney Dkt. No.: P107424-00020

RECEIVED
APR 26 2001
TC 1700

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
Sir:

April 25, 2001

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

- (1) Japanese Patent Application No. 11-372785 filed on December 28, 1999
- (2) Japanese Patent Application No. 2000-147400 filed on May 19, 2000

In support of this claim, certified copy(ies) of said original foreign application(s) is/are filed herewith.

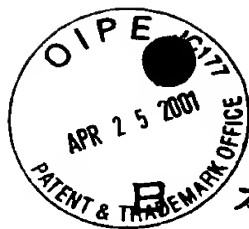
It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document(s).

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

George E. Oram, Jr.
Registration No. 27,931

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 600
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
GEO/hk



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED
APR 26 2001
TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月28日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第372785号

出願人

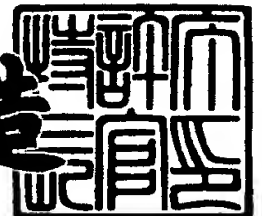
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3101903

【書類名】 特許願

【整理番号】 00597

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 7/02 104
C09D 5/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 飯島 忠良

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機能性膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む、機能性膜。

【請求項 2】 前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成されたものである、請求項 1 に記載の機能性膜。

【請求項 3】 前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の機能性膜。

【請求項 4】 前記機能性微粒子の圧縮層は、 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものである、請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 5】 導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる、請求項 1 ～ 4 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 6】 前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、導電膜としての機能を有する、請求項 1 ～ 5 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 7】 前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）からなる群から選ばれる導電性無機微粒子である、請求項 6 に記載の機能性膜。

【請求項 8】 前記支持体が樹脂製フィルムである、請求項 1 ～ 7 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 9】 機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成し、その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成することを含む、機能性膜の製造方法。

【請求項 1 0】 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮する、請求項 9 に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 1 1】 圧縮を常温で行う、請求項 9 又は 1 0 に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 1 2】 圧縮をロールプレス機を用いて行う、請求項 9 ～ 1 1 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性膜及びその製造方法に関する。本発明において機能性膜は、以下のように定義される。すなわち、機能性膜とは機能を有する膜であり、機能とは物理的及び／又は化学的現象を通じて果たす働きのことを意味する。機能性膜には、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が含まれる。

【0 0 0 2】

とりわけ本発明は、透明導電膜及びその製造方法に関する。透明導電膜は、エレクトロルミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。

【0 0 0 3】

【従来の技術】

従来より、各種の機能性材料からなる機能性膜は、真空蒸着、レーザアブレーション、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的気相成長法（PVD）や、熱CVD、光CVD、プラズマCVD等の化学的気相成長法（CVD）によって製造されている。これらは、一般に大掛かりな装置が必要であり、中には大面積の膜の形成には不向きなものもある。

【0 0 0 4】

また、ゾルーゲル法を用いた塗布による膜の形成も知られている。ゾルーゲル

法では、大面積の膜の形成にも適するが、多くの場合、塗布後に高温で無機材料を焼結させる必要がある。

【0005】

例えば、透明導電膜について見れば以下の通りである。現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

【0006】

塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法では、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現される。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜は接触が不十分で、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

【0007】

従来の塗布法による透明導電膜の製造として、例えば、特開平9-109259号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面に加圧（ $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ ）、加熱（ $70 \sim 180^\circ\text{C}$ ）処理する第2工程

、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第 3 工程からなる製造方法が開示されている。

この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー 1 0 0 重量部に対して、導電性粉末 1 0 0 ～ 5 0 0 重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー 1 0 0 重量部に対して、導電性粉末 0 . 1 ～ 3 0 重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。

【 0 0 0 8 】

例えば、特開平 8 - 1 9 9 0 9 6 号公報には、錫ドープ酸化インジウム（I T O）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、3 0 0 ℃以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、3 0 0 ℃以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、溶融したり、炭化したり、燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によるが、例えばポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムでは 1 3 0 ℃の温度が限界であろう。

【 0 0 0 9 】

塗布法以外のものとしては、特開平 6 - 1 3 7 8 5 号公報に、導電性物質（金属又は合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製法について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同号公報によれば、まず、樹脂、粉体物質（金属又は合金）及び被処理部材である板材を皮膜形成媒体（直径数 m m のスチールボール）とともに容器内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。粉体圧縮層の固定効果を得るために、かなりの量の樹脂が必要とされる。また、製法は塗布法に比べ、煩雑である。

【 0 0 1 0 】

塗布法以外のものとしては、特開平 9-107195 号公報に、導電性短繊維を PVC などのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、 175°C 、 20 kg/cm^2 という高温・低圧条件が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

このような背景から、大面積の機能性膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで機能性膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、各種機能を発現し得る機能性膜が得られる方法の開発が望まれる。

【0012】

とりわけ導電膜については、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、電気抵抗値の低い透明導電膜が得られる方法の開発が望まれる。

【0013】

そこで、本発明の目的は、塗布法による各種機能を発現し得る機能性膜を提供すること、及び塗布法による前記機能性膜の製造方法を提供することにある。

【0014】

とりわけ本発明の目的は、塗布法による抵抗値の低い透明導電膜を提供すること、及び塗布法による前記透明導電膜の製造方法を提供することにある。さらには、高温の加熱操作を必要とせず膜を形成でき、均質で厚みむらのない膜が得られる透明導電膜の製造方法、膜の大面積化にも対応できる透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ機能性膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、機能性物質を高温で焼

結させなければ機能性膜が得られないと考えられていた。

導電膜について見れば、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ導電膜が得られないと考えられていた。

【0016】

ところが、本発明者は鋭意検討した結果、驚くべきことに、大量のバインダー樹脂を用いることなく、かつ高温で焼成することもなく、圧縮によって機械的強度を有し且つ各種の機能を発現し得る機能性膜が得られることを見だし、本発明に到達した。本発明者は、導電性物質を用いると、抵抗値の低い透明導電膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0017】

本発明は、支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む、機能性膜である。

前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。

【0018】

前記機能性膜において、前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれることが好ましい。

前記機能性膜において、前記機能性微粒子の圧縮層は、 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものであることが好ましい。

【0019】

前記機能性膜は、例えば、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる。

【0020】

とりわけ本発明は、透明導電膜に関する。前記機能性膜が導電膜の場合には、前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、導電膜としての機能を有する。

この場合に、前記導電性微粒子は、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫

(F T O)、錫ドーブ酸化インジウム (I T O) 及びアルミニウムドーブ酸化亜鉛 (A Z O) からなる群から選ばれる導電性無機微粒子であることが好ましい。

【0 0 2 1】

前記機能性膜において、前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。

【0 0 2 2】

また、本発明は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成し、その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成することを含む、機能性膜の製造方法である。

【0 0 2 3】

前記方法において、圧縮を 44 N/mm^2 以上の圧縮力で行うことが好ましい。

前記方法において、圧縮を常温で行うことが好ましい。

前記方法において、圧縮をロールプレス機を用いて行うことが好ましい。

前記方法において、前記導電性微粒子の分散液は、少量の樹脂を含んでも良いが、特に樹脂を含まないことが好ましい。

【0 0 2 4】

【発明の実施の形態】

本発明において、機能性膜には、特に限定されることなく、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が含まれる。従って、本発明において、前記目的とする膜を構成すべき機能性微粒子が用いられる。機能性微粒子は、特に限定されることなく、凝集力を有する主として無機の微粒子が用いられる。いずれの機能性膜の製造においても、本発明の方法を適用することにより、十分な機械的強度を有する機能性塗膜が得られると共に、バインダー樹脂を大量に用いていた従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害を解消することができる。その結果、目的とする機能がより向上する。

【0 0 2 5】

例えば、透明導電膜の製造においては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、

酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の導電性無機微粒子が用いられる。あるいは、有機質の導電性微粒子が用いられてもよい。本製造方法の適用によって、優れた導電性が得られる。

【0026】

強磁性膜の製造においては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 Co-FeO_x 、Baフェライト等の酸化鉄系磁性粉末や、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Fe-Co-Ni 、 Co 、 Co-Ni 等の強磁性金属元素を主成分とする強磁性合金粉末等が用いられる。本製造方法の適用によって、磁性塗膜の飽和磁束密度が向上する。

【0027】

誘電体膜や強誘電体膜の製造においては、チタン酸マグネシウム系、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系（PZT）、ジルコン酸鉛系、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛系（PLZT）、ケイ酸マグネシウム系、鉛含有ペロブスカイト化合物等の誘電体ないしは強誘電体の微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、誘電体特性ないしは強誘電体特性の向上が得られる。

【0028】

各種機能を発現する金属酸化物膜の製造においては、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化チタン（ TiO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）等の金属酸化物の微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、膜における金属酸化物の充填度が上がるため、各機能が向上する。例えば、触媒を担持させた SiO_2 、 Al_2O_3 を用いた場合には、実用強度を有する多孔質触媒膜が得られる。 TiO_2 を用いた場合には、光触媒機能の向上が得られる。また、 WO_3 を用いた場合には、エレクトロクロミック表示素子での発色作用の向上が得られる。

【0029】

また、エレクトロルミネッセンス膜の製造においては、硫化亜鉛（ ZnS ）微

粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、塗布法による安価なエレクトロルミネッセンス膜の製造を行うことができる。

【0030】

本発明において、目的に応じて、上記各種の機能性微粒子から選ばれる機能性微粒子を分散した液を機能性塗料として用いる。この機能性塗料を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成する。その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成して、機能性膜を得る。

【0031】

導電性微粒子などの機能性微粒子を分散する液体としては、特に限定されることがなく、既知の各種液体を使用することができる。例えば、液体として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する液体が好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類のような水と親和性のあるものは、分散剤を使用しなくても分散性が良好であり好適である。これら液体は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、液体の種類により、分散剤を使用することもできる。

【0032】

また、液体として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。

【0033】

用いる液体の量は、特に制限されず、前記微粒子の分散液が塗布に適した粘度

を有するようにすればよい。例えば、前記微粒子 1 0 0 重量部に対して、液体 1 0 0 ~ 100,000 重量部程度である。前記微粒子と液体の種類に応じて適宜選択するとよい。

【 0 0 3 4 】

前記微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

【 0 0 3 5 】

前記微粒子の分散液は、樹脂を含まないことが好ましい。すなわち、樹脂量 = 0 であることが好ましい。導電膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害されることがない。従って、導電性微粒子相互間の導電性が確保され、得られる導電膜の電気抵抗値が低い。導電性を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、従来技術におけるバインダー樹脂としての使用量に比べると少ない。例えば、分散液中における樹脂の含有量の上限は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 程度の体積である。従来技術においては、強い圧縮を行わないので、塗膜の機械的強度を得るためにバインダーを多く用いなければならなかった。バインダーとしての役割を果たす程度の量の樹脂を用いると、導電性微粒子同士の接触がバインダーにより阻害され、微粒子間の電子移動が阻害され導電性が低下する。

【 0 0 3 6 】

WO_3 微粒子や TiO_2 微粒子などを用いた機能性膜においても、樹脂を用いなければ、樹脂によって各微粒子同士の接触が阻害されることがないため、各機能の向上が図られる。微粒子間の接触が阻害されず各機能を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、前記各微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、例えば約 8 0 以下の体積である。

【 0 0 3 7 】

Al_2O_3 微粒子などを用いた触媒膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂

によって触媒機能を有する微粒子の表面が覆われることがない。このため、触媒としての機能の向上が図られる。触媒膜においては、膜の内部に空隙が多い方が、触媒としての活性点が多くなるので、この観点からなるべく樹脂を用いないことが好ましい。

【 0 0 3 8 】

このように機能性膜には樹脂を用いないことが好ましく、用いるとしても少量が好ましい。用いる場合の樹脂量は、機能性膜の目的に応じて、ある程度変化し得るので、適宜決定するとよい。

【 0 0 3 9 】

前記微粒子の分散液には、導電性や触媒作用などの各機能に要求される性能を満たす範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

【 0 0 4 0 】

支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス、金属、布、紙等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いので、その点を考慮する必要がある。また、支持体の形状は、フィルム状の他、箔状、メッシュ状、織物等が使用可能である。

【 0 0 4 1 】

支持体として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割れることがない樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは、次に述べるように、導電性微粒子などの機能性微粒子層の該フィルムへの密着性が良い点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（JSR（株）製、アトロンなど）等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

P E T フィルムのような樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、P E T フィルムに接している導電性微粒子などの機能性微粒子の一部が P E T フィルムに埋め込まれるような感じとなり、この微粒子層が P E T フィルムに良く密着される。ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、微粒子が埋め込まれないため微粒子層と支持体の密着性がとれない。その場合は、ガラス面や、硬いフィルム表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、微粒子を塗布、乾燥、圧縮することが好ましい。圧縮後に、柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。

【 0 0 4 3 】

柔らかい樹脂層は、微粒子を分散した液に溶解しないものの方がよい。導電膜においては、前記樹脂層が溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、結果として、得られる導電膜の電気抵抗値が上昇する。触媒膜においても、毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が触媒機能を有する微粒子の周りにきてしまい、触媒機能が低下する。

【 0 0 4 4 】

また、支持体として硬い金属を用いた場合、微粒子層と支持体の密着性が悪いので、支持体金属の表面を樹脂で処理するか、柔らかい金属（合金でもよい）とすればよい。

【 0 0 4 5 】

前記微粒子の分散液を前記支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を形成する。

前記支持体上への前記微粒子分散液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。

【 0 0 4 6 】

乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、10～150℃程度が好ましい

。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、150℃を越えると樹脂フィルム支持体に変形する。また、乾燥の際に、不純物が前記微粒子の表面に付着しないように注意する。

【0047】

塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や最終導電膜などの各機能性膜の用途にもよるが、0.1～10 μ m程度とすればよい。

【0048】

このように、導電性微粒子などの機能性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。前記微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中にバインダーが存在しなくても微粒子は膜を形成する。バインダーが存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が互いに集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電膜においては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

【0049】

次に、形成された導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層を得る。圧縮することにより、膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子などの機能性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。

【0050】

導電膜においては、塗膜強度が上がると共に、電気抵抗が低下する。触媒膜においては、塗膜強度が上がると共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので多孔質膜となる。そのため、より高い触媒機能が得られる。他の機能性膜においても、微粒子同士がつながった高い強度の膜とすることができる共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので、単位体積における微粒子の充填量が多くなる。そのため、より高いそれぞれの機能が得られる。

【 0 0 5 1 】

圧縮は 44 N/mm^2 以上の圧縮力で行うことが好ましい。 44 N/mm^2 未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、導電性に優れた導電膜が得られにくい。 135 N/mm^2 以上の圧縮力がより好ましく、 180 N/mm^2 の圧縮力が更に好ましい。圧縮力が高いほど、塗膜強度が向上し、支持体との密着性が向上する。導電膜においては、より導電性に優れた膜が得られ、また、導電膜の強度が向上し、導電膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には 1000 N/mm^2 までの圧縮力が適当である。また、圧縮を常温（ $15 \sim 40^\circ\text{C}$ ）付近の温度で行うことが好ましい。常温付近の温度における圧縮操作は、本発明の利点の一つである。

【 0 0 5 2 】

圧縮は、特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、また、ロールトゥーロールで生産できることから生産性が上がり好適である。

【 0 0 5 3 】

ロールプレス機のロール温度は常温が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で支持体の樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下する。導電膜においては、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般にはガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

支持体が金属製であれば、この金属が溶融しない温度範囲まで、加温した雰囲気にすることも可能である。

【0054】

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面を硬質膜で処理することが好ましい。

【0055】

このようにして、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層が形成される。導電性微粒子などの機能性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.1～10 μm 程度とすればよい。また、10 μm 程度の厚い圧縮層を得るために、微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電膜などの各機能性膜を形成することも勿論可能である。このようにして得られる透明導電膜などの各機能性膜は、優れた導電性や触媒作用などの各機能性を示し、バインダー樹脂を用いないか又はバインダーとしては機能しない程の少量の樹脂を用いて作成したにもかかわらず、実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

【0056】

次に、本発明を透明導電膜に適用した例について説明する。

本発明において、導電性微粒子を分散した液を導電性塗料として用いる。この導電性塗料を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成して、導電膜を得る。透明導電膜における導電性微粒子としては、導電膜の透明性を大きく損なうものでなければ特に限定されることなく、無機質の導電性微粒子が用いられる。あるいは、有機質の導電性微粒子が用いられる場合もある。

【0057】

本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。

【0058】

無機質の導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム等があり、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の微粒子が好ましい。更にITOがより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ATO、ITO等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものをを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電膜の用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $1.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ がより好ましい。

【0059】

有機質の導電性微粒子としては、例えば、金属材料を樹脂微粒子表面にコーティングしたもの等が挙げられる。

【0060】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1～6及び比較例1は、CRT電磁波遮蔽用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子としてATO微粒子を用いた例である。

【0061】

〔実施例1〕

一次粒径が $10\sim 30\text{nm}$ のATO微粒子（SN-100P：石原産業（株）製）100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50\mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、 50°C の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ATOフィルムと称する。ATO含有塗膜の厚みは $1.7\mu\text{m}$ であった。

【0062】

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一對の直径 140mm の金属ロール（ロール表面にハードクロムめっき処理が

施されたもの)を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温(23℃)にて前記圧縮前ATOフィルムを挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は1000N/mmであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら2mmであった。この結果から、単位面積あたりに500N/mm²の圧力で圧縮したことになる。

【0063】

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ATOフィルムを金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、圧縮されたATOフィルムを得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは1.0μmであった。

【0064】

(電気抵抗)

導電膜が形成されたフィルムを50mm×50mmの大きさに切断した。対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、65kΩであった。

【0065】

(90度ピール試験)

導電膜の支持体フィルムとの密着性及び導電膜の強度を評価するため、90度ピール試験を行った。図1を参照して説明する。

導電膜が形成された試験サンプル(1)における支持体フィルム(1b)の導電膜(1a)が形成された面とは反対側の面に両面テープ(2)を貼った。これを大きさ25mm×100mmに切り出した。試験サンプル(1)をステンレス板(3)に貼った。試験サンプル(1)が剥がれないように、サンプル(1)の両端部(25mm辺)にセロハンテープ(4)を貼った。(図1(a))。

【0066】

試験サンプル(1)の導電膜(1a)面にセロハンテープ(幅12mm、日東電工製、No.29)(5)をサンプル(1)の長辺と平行になるように貼った。セロハンテープ(5)とサンプル(1)との貼付の長さは50mmであった。セロハンテープ(5)

の貼付されていない端を張力計(6)に取り付け、セロハンテープ(5)の貼付面と非貼付面(5a)との成す角が90度になるようにセットした。セロハンテープ(5)を、100mm/分の速度で引っ張って剥がした。このときテープ(5)を剥がす速度と試験サンプル(1)を貼り付けたステンレス板(3)が同じ速度で移動するようし、セロハンテープ(5)の非貼付面(5a)と試験サンプル(1)面とが常に90度となるようにした。張力計(6)にて剥がすときに要した力(F)を計測した。(図1(b))。

【0067】

試験後、剥がされた導電膜表面とセロハンテープ表面を調べた。両方の表面に粘着剤がある場合は、導電膜が破壊されたのではなく、セロハンテープの粘着剤層が破壊されたこと、すなわち、粘着剤の強度が剥がすときに要した力(F)の値であったということになり、導電塗膜の強度はその値(F)以上となる。

【0068】

本試験においては、粘着剤の強度上限が6N/12mmであるため、表1に6N/12mmと表示したものは、上記のように両方の表面に粘着剤がある場合であって、密着性と導電膜の強度が6N/12mm以上であることを表す。これより小さい値の場合は、導電膜表面に粘着剤がなくセロハンテープ表面に導電膜が一部付着しており、その値において、塗膜厚中で破壊が生じたことを表す。

【0069】

上記90度ピール試験の結果、実施例1では、セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0070】

[実施例2]

実施例1において、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力を660N/mmに変更して圧縮した以外は実施例1と同様にして、予備実験を行い、更に圧縮されたATOフィルムを得た。予備実験において、圧縮してロールプレス機を回転させないで、次に圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調

べたら 1.9 mm であり、この結果から、単位面積当たりの圧力は 347 N/m^2 であった。以下の実施例においても同様にして、単位面積当たりの圧力を算出した。圧縮後の ATO 塗膜の厚みは $1.0 \mu\text{m}$ であった。なお、用いた圧縮前 ATO フィルムは、実施例 1 で作成したものと同様のものであり、以下の実施例 3～6、比較例 1 についても同様である。

【0071】

圧縮された ATO フィルムの電気抵抗は $75 \text{ k}\Omega$ であった。90 度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに 6 N/12 mm の力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は 6 N/12 mm 以上であった。

【0072】

[実施例 3～6]

実施例 1 において、圧縮圧力をそれぞれ表 1 に示す値に変更して圧縮した以外は実施例 1 と同様にして、圧縮された ATO フィルムを得た。電気抵抗を測定し、90 度ピール試験を行った。

【0073】

[比較例 1]

実施例 1 において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例 1 の圧縮前 ATO フィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていない ATO フィルムの電気抵抗は $4500 \text{ k}\Omega$ であった。90 度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに 0.8 N/12 mm の力を要した。

【0074】

【表 1】

導電材	樹脂量 (重量部)	幅方向圧力 (N/mm)	長さ方向の 圧縮長さ (mm)	単位面積 当り圧力 (N/mm ²)	電気抵抗値 (k Ω)	90度ピール試験
実施例 1	—	1 0 0 0	2	5 0 0	6 5	6 N/12mm
実施例 2	—	6 6 0	1. 9	3 4 7	7 5	6 N/12mm
実施例 3	—	3 3 0	1. 8	1 8 3	1 4 0	6 N/12mm
実施例 4	—	1 6 5	1. 2	1 3 8	1 6 0	5. 2 N/12mm
実施例 5	—	8 0	0. 9	8 9	2 9 0	4. 1 N/12mm
実施例 6	—	4 0	0. 9	4 4	4 1 0	3. 1 N/12mm
比較例 1	—	0	0	0	4 5 0 0	0. 8 N/12mm

【0 0 7 5】

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 の測定結果を表 1 に示す。実施例 1 ～ 6 の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、塗膜強度も強く、導電膜と支持体フィル

ムとの密着性にも優れていた。実施例 1 ～ 6 から、プレス圧が高いほど導電性がより良好となり、塗膜強度が強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。また、実施例 1 ～ 6 の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。

これに対して、比較例 1 のものは、圧縮工程を行っていないので、実施例 1 ～ 6 のものに比べ、電気抵抗値が高く、塗膜強度にも劣っていた。

【 0 0 7 6 】

実施例 7 ～ 1 7 及び比較例 2 ～ 4 は、エレクトロルミネッセンスパネル電極用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子として、ATO よりもより低い電気抵抗の得られるITO 微粒子を用いた例である。

【 0 0 7 7 】

〔実施例 7〕

一次粒径が 1 0 ～ 3 0 n m の I T O 微粒子（同和鉱業（株）製）1 0 0 重量部にエタノール 3 0 0 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を 5 0 μ m 厚の P E T フィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、5 0 $^{\circ}$ C の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前 I T O フィルムと称する。I T O 含有塗膜の厚みは 1 . 7 μ m であった。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前 I T O フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力 1 0 0 0 N / m m 、単位面積当たりの圧力 5 0 0 N / m m ² 、5 m / 分の送り速度で圧縮し、圧縮された I T O フィルムを得た。圧縮後の I T O 塗膜の厚みは 1 . 0 μ m であった。

圧縮された I T O フィルムの電気抵抗は 4 k Ω であった。9 0 度ピール試験の結果から、塗膜強度は 6 N / 1 2 m m 以上であった。

【 0 0 7 9 】

〔実施例 8 ～ 1 2〕

実施例 7 において、圧縮圧力をそれぞれ表 1 に示す値に変更して圧縮した以外

は実施例 7 と同様にして、圧縮された I T O フィルムを得た。電気抵抗を測定し、90 度ピール試験を行った。

【0080】

[比較例 2]

実施例 7 において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例 7 の圧縮前 I T O フィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていない I T O フィルムの電気抵抗は 340 k Ω であった。90 度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに 1.2 N / 12 mm の力を要した。

【0081】

[実施例 13]

実施例 8 において、圧縮時の送り速度を 2.5 m / 分に変更した以外は実施例 8 と同様にして、圧縮された I T O フィルムを得た。電気抵抗を測定し、90 度ピール試験を行った。

【0082】

[実施例 14]

樹脂としてポリフッ化ビニリデン (PVDF : 密度 1.8 g / cm^3) を用いた。NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径が 10 ~ 30 nm の I T O 微粒子 (密度 : 6.9 g / cm^3 、同和鉱業 (株) 製) 100 重量部に、前記樹脂溶液 50 重量部と NMP 375 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を 50 μm 厚の PET フィルム上にバーコーターを用いて塗布し乾燥し (100 $^{\circ}\text{C}$ 、3 分)、圧縮前 I T O フィルムを得た。(I T O 微粒子の体積を 100 としたときの PVDF の体積は 19 であった)

実施例 1 と同様にして、ロールプレス機を用いて、このフィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力 660 N / mm、単位面積当たりの圧力 347 N / mm^2 、5 m / 分の送り速度で圧縮し、圧縮された I T O フィルムを得た。圧縮後の I T O 塗膜の厚みは 1.0 μm であった。電気抵抗を測定し、90 度ピール試験を行った。

90 度ピール試験の結果は、5 N / 12 mm であった。これは高圧で圧縮した

ために塗膜表面にPVDFが滲み出て、塗膜表面に対するセロハンテープの密着性が低くなったためであり、塗膜は破壊されていなかった。従って、塗膜強度は5 N/12 mm以上であった。

【0083】

〔実施例15～17〕

実施例14において、圧縮圧力をそれぞれ表1に示す値に変更して圧縮した以外は実施例14と同様にして、圧縮されたITOフィルムを得た。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。

【0084】

〔比較例3〕

実施例14において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例14の圧縮前ITOフィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていないITOフィルムの電気抵抗は320 k Ω であった。90度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに1 N/12 mmの力を要した。

【0085】

〔比較例4〕

NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径が10～30 nmのITO微粒子（同和鉱業（株）製）100重量部に、前記樹脂溶液1000重量部とNMP900重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上にバーコーターを用いて塗布し乾燥し（100℃、3分）、ITOフィルムを得た。ITO塗膜の厚みは1.0 μ mであった。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った（ITO微粒子の体積を100としたときのPVDFの体積は383であった）。

90度ピール試験の結果は、3.4 N/12 mmであった。これは樹脂量が多いために塗膜表面にPVDFが滲み出て、塗膜表面に対するセロハンテープの密着性が低くなったためであり、塗膜は破壊されていなかった。従って、塗膜強度は3.4 N/12 mm以上であった。

【0086】

【表 2】

導電材	樹脂量 (重量部)	幅方向圧力 (N/mm)	長さ方向の 圧縮長さ (mm)	単位面積 当り圧力 (N/mm ²)	電気抵抗値 (k Ω)	90度ピール試験
実施例 7	—	1000	2	500	3	6N/12mm
実施例 8	—	660	1.9	347	4	6N/12mm
実施例 9	—	330	1.8	183	6	6N/12mm
実施例 10	—	165	1.2	138	8	5.4N/12mm
実施例 11	—	80	0.9	89	13	4.2N/12mm
実施例 12	—	40	0.9	44	22	3.4N/12mm
比較例 2	—	0	0	0	340	1.2N/12mm
実施例 13	—	660	1.9	347	4	6N/12mm
実施例 14	5	660	1.9	347	6	5N/12mm
実施例 15	5	330	1.8	183	8	6N/12mm
実施例 16	5	165	1.2	138	12	6N/12mm
実施例 17	5	80	0.9	89	19	6N/12mm
比較例 3	5	0	0	0	320	1N/12mm
比較例 4	100	0	0	0	210	3.4N/12mm

【0087】

実施例 7～17 及び比較例 2～4 の測定結果を表 2 に示す。実施例 7～17 の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、塗膜強度も強く、導電膜と支持

体フィルムとの密着性にも優れていた。

実施例 7 ~ 1 2 及び実施例 1 4 ~ 1 7 から、プレス圧が高いほど導電性がより良好となり、塗膜強度が強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。

導電性微粒子としては、A T O よりも I T O の方がより優れた導電性が得られた。また、実施例 7 ~ 1 7 の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。

【 0 0 8 8 】

これに対して、比較例 2 及び 3 のものは、圧縮工程を行っていないので、それぞれ実施例 7 ~ 1 2 及び 1 4 ~ 1 7 のものに比べ、電気抵抗値が高く、塗膜強度にも劣っていた。

比較例 4 のものは、従来のように圧縮しなくても塗膜が形成できるようにバインダー樹脂を多量に用いた。バインダー樹脂を多量に用いたので塗膜の強度は十分であったが、電気抵抗値が高かった。

【 0 0 8 9 】

以下の実施例 1 8 ~ 2 0 は、無機微粒子として、酸化タングステン ($W O_3$) 微粒子、酸化チタン ($T i O_2$) 微粒子、酸化アルミニウム ($A l_2 O_3$) 微粒子をそれぞれ用いて、無機材料膜を作製した例である。

【 0 0 9 0 】

[実施例 1 8]

この実施例は、エレクトロクロミック表示素子用途として、 $W O_3$ 微粒子を用いた例である。

一次粒径が $50 \sim 100 \text{ nm}$ の $W O_3$ 微粒子 100 重量部にエタノール 400 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50 \mu \text{ m}$ 厚の P E T フィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、 50°C の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前 $W O_3$ フィルムと称する。 $W O_3$ 含有塗膜の厚みは $1.0 \mu \text{ m}$ であった。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前 $W O_3$ フィルム

をフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力 1000 N/mm 、単位面積当たりの圧力 500 N/mm^2 、 5 m/分 の送り速度で圧縮し、圧縮された WO_3 フィルムを得た。圧縮後の WO_3 塗膜の厚みは $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0092】

得られた WO_3 膜について、導電膜の場合と同様に 90 度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに 6 N/12 mm の力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は 6 N/12 mm 以上であった。

【0093】

〔実施例 19〕

この実施例は、光触媒膜用途として、 TiO_2 微粒子を用いた例である。

一次粒径が $30\sim70\text{ nm}$ の TiO_2 微粒子 100 重量部にエタノール 900 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の PETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、 50°C の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前 TiO_2 フィルムと称する。 TiO_2 含有塗膜の厚みは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0094】

実施例 1 と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前 TiO_2 フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力 1000 N/mm 、単位面積当たりの圧力 500 N/mm^2 、 5 m/分 の送り速度で圧縮し、圧縮された TiO_2 フィルムを得た。圧縮後の TiO_2 塗膜の厚みは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0095】

得られた TiO_2 膜について、導電膜の場合と同様に 90 度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに 6 N/12 mm の力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は 6 N/12 mm 以上であった。

【0096】

【実施例 2 0】

この実施例は、触媒膜用途として、 Al_2O_3 微粒子を用いた例である。

一次粒径が $5 \sim 20 \text{ nm}$ の Al_2O_3 微粒子 100 重量部にエタノール 400 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50 \mu\text{m}$ 厚の PET フィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、 50°C の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前 Al_2O_3 フィルムと称する。 Al_2O_3 含有塗膜の厚みは $1.2 \mu\text{m}$ であった。

【0097】

実施例 1 と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前 Al_2O_3 フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力 1000 N/mm 、単位面積当たりの圧力 500 N/mm^2 、 5 m/分 の送り速度で圧縮し、圧縮された Al_2O_3 フィルムを得た。圧縮後の Al_2O_3 塗膜の厚みは $0.8 \mu\text{m}$ であった。

【0098】

得られた Al_2O_3 膜について、導電膜の場合と同様に 90° 度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに 6 N/12 mm の力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は 6 N/12 mm 以上であった。

【0099】

上記実施例では、無機微粒子として、 ATO 微粒子、 ITO 微粒子、 WO_3 微粒子、 TiO_2 微粒子、 Al_2O_3 微粒子をそれぞれ用いて、無機機能性膜を作製した例を示した。上記実施例と同様にして、種々の性質を有する無機微粒子を用いて、種々の無機機能性膜を作製することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【0100】

【発明の効果】

本発明によれば、機能性微粒子を含む塗料を支持体に塗布後、圧縮するという簡便な操作で機能性膜が得られる。本発明による機能性膜は、十分な機械的強度

を有すると共に、従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害が解消され、その結果、目的とする機能がより向上する。

【 0 1 0 1 】

本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮するという簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも優れる。さらに、十分な機械的強度を有し、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

【 0 1 0 2 】

また、本発明の方法によれば、導電膜の大面積化にも対応でき、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を始め各種の機能性膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例における 90 度ピール試験を説明するための図である。

【符号の説明】

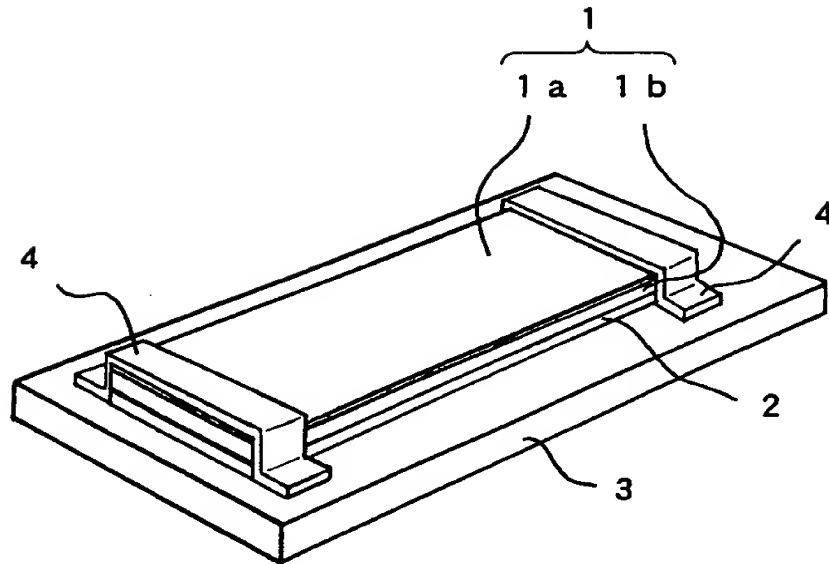
- (1) : 導電膜が形成された試験サンプル
- (1b) : 支持体フィルム
- (1a) : 導電膜
- (2) : 両面テープ
- (3) : ステンレス板
- (4) : 固定用セロハンテープ
- (5) : セロハンテープ
- (5a) : セロハンテープ非貼付面
- (6) : 張力計

【書類名】

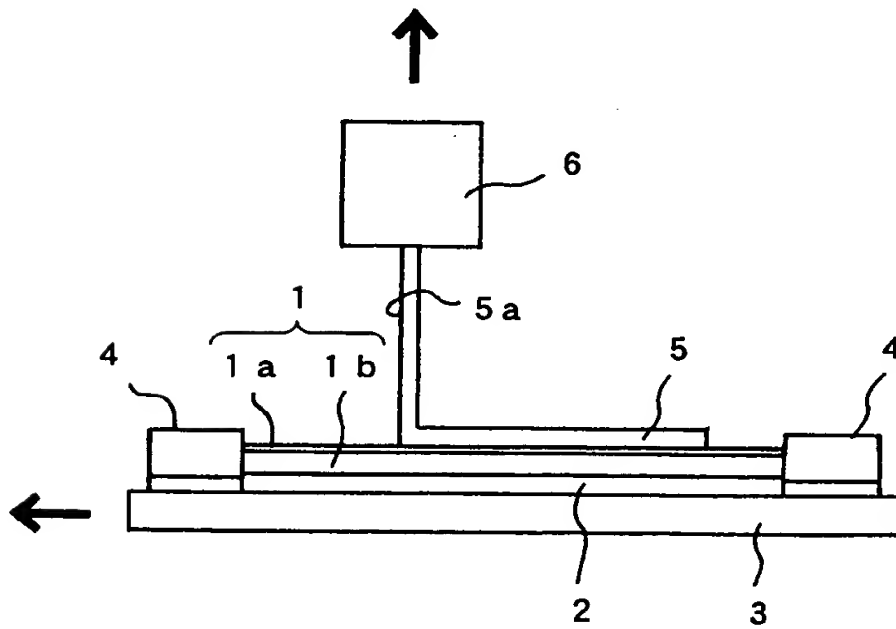
図面

【図 1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗布法による各種機能を発現し得る機能性膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む機能性膜。前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。前記機能性微粒子の圧縮層は、好ましくは 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られる。前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれることが好ましい。前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。機能性膜としては、例えば、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜が挙げられる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケー株式会社